

N° 702.812



Classification Internationale :

C03E

Brevet mis en lecture le :
19-2-1968

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 18 août 1967 à 15 h.

au Service de la Propriété industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: LIBBEY-OWENS-FORD GLASS COMPANY,
811 Madison Avenue, Toledo, Ohio (Etats-Unis d'Amérique),
repr. par Mr P. Hanssens à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Unités phototropiques,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 août 1966, n° 573.247 au nom de Mr T.J. Motter dont elle est l'ayant droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurent joints un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 19 février 1968

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

BEST AVAILABLE COPY

10000

BREVET D'INVENTIONSociété dite: Libbey-Owens-Ford Glass Company
-----Unités phototropiques

Conv. Int. Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-
Unis d'Amérique le 18 août 1966 sous Serial n° 573.247 au
nom de Theodore James Motter.

La présente invention se rapporte en général aux corps phototropiques et plus particulièrement à un corps présentant ce caractère et qui convient pour l'emploi comme feuille ou intercouche dans une unité laminée de verre de sécurité.

Le verre de sécurité laminé est probablement le mieux connu par son utilisation dans le domaine des véhicules automobiles et, à cet effet, il est généralement constitué de feuilles de verre avec couche interposée de matière plastique, le tout étant uni ensemble à chaud et sous pression en une structure unitaire.

Toutefois, dans les vitrages pour avions par exemple, un nombre considérable de feuilles de verre peuvent être combinées avec un nombre correspondant d'intercouches de matière plastique, alors que, pour d'autres applications, on peut utiliser des feuilles de matière plastique seules, des laminés en

feuilles de matière plastique seules et de simples laminés verre/matière plastique.

La présente invention envisage en premier lieu un corps ou feuille phototropique que l'on peut utiliser avec satisfaction dans l'une ou l'autre des espèces précitées et, en second lieu, une forme améliorée d'unité vitrée laminée de sécurité ayant des propriétés phototropiques remarquablement bonnes et de longue durée.

En quelques mots, on atteint ce résultat (1) en traitant ou en combinant autrement une matière plastique appropriée avec un dithizonate métallique photochrome et (2) en associant avec la matière plastique traitée un ou plusieurs autres éléments qui améliorent et/ou conservent les propriétés phototropiques de l'unité résultante.

L'intérêt de l'apport d'une unité de verre de sécurité laminée pour une variété d'applications dans lesquelles l'intercouche de matière plastique est photo-et/ou thermotropique a été reconnu, tout comme également les propriétés phototropiques de certains dithizonates métalliques lorsqu'ils sont incorporés dans certains types de matières plastiques.

Toutefois, préalablement à la présente invention, on ne disposait pas encore d'un verre de sécurité laminé phototropique donnant satisfaction commercialement pour le vitrage de véhicules automoteurs et l'on considérait l'emploi de dithizonates métalliques comme impropre en tant que matières phototropiques quand ils sont contenus dans les matières plastiques résineuses plastifiées couramment et largement employées dans la confection d'un verre de sécurité laminé commercial.

Dès lors un objet majeur de la présente invention est d'apporter une matière plastique phototropique qui, sous la forme de feuille, est utilisable seule ou en tant qu'élément réalisable industriellement d'un laminé verre-matière plastique, stable et étroitement uni.

Un autre objet est l'apport d'une unité vitrée phototro-
pique qui comporte une telle feuille de matière plastique et
qui possède notamment une meilleure couleur, des réponses plus
rapides et une vie effective plus longue que ce dont on disposait
jusqu'à présent dans les unités présentant ce caractère.

Dans les dessins d'accompagnement:

la figure 1 est une vue en perspective et en coupe d'une
forme de corps ou intercouche en matière plastique phototro-
pique, envisagée dans la présente invention;

les figures 2 à 7 sont des vues similaires de diverses
formes d'unités phototropiques à couches multiples conformes
à l'invention;

les figures 8 à 10 sont des courbes de transmission pour
des formes spécifiques d'unités phototropiques.

Conformément à la présente invention, on apporte une unité
phototropique, comprenant un corps de matière plastique et
caractérisée par un dithizonate métallique associé audit corps
de matière plastique pour le rendre phototropique, ainsi
qu'un retardateur de décomposition pour le dithizonate.

Considérant la présente invention en détail, il est im-
portant de rappeler qu'on croyait jusqu'à présent que pour
qu'un certain nombre de diverses résines transparentes puissent
être utilisées comme supports pour les dithizonates métalli-
ques, le support employé doit être exempt de groupes nitrés,
de groupes hydroxyle, de groupes aminés réactifs et de mono-
mères méthacryliques. Ceci parce qu'on croyait que ces groupes
ou monomères agissent dans le sens d'une inhibition du chan-
gement de couleur.

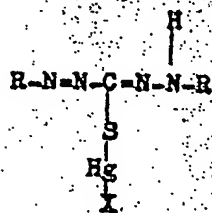
Or, les matières d'intercouches plastiques pour verre
de sécurité, les plus importantes et de plus grande valeur po-
tentielle actuellement employées et envisagées, comprennent
toutes un ou l'autre ou plusieurs de ces groupes ou monomères;

conformément à la présente invention ces matières d'intercouche, à condition d'être adéquatement et suffisamment plastifiées avec un plastifiant compatible, et à condition d'être adéquatement combinées avec des dithizonates métalliques, peuvent être rendues hautement et efficacement phototropiques.

A titre d'exemple préféré seulement, et nullement en tant que limitation, le polyvinyl butyral (PVB), qui est utilisé presque exclusivement dans la fabrication actuelle du verre laminé, lorsqu'il est plastifié à un degré courant dans l'art des verres laminés avec du PEP (4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle)), est rendu phototropique en incorporant dans la résine plastifiée, préalablement à son formage en feuille, 0,01% à 2,0% de diphénylthiocarbazonemercuré -para-anisol (DZ-Hg-p-anisol).

Dans les épaisseurs courantes pour verre de sécurité laminé pour véhicules automoteurs (0,015 pouce = 0,381 mm), une telle couche de matière plastique est de couleur jaune et lorsqu'elle est exposée à la lumière solaire, elle s'assombrit rapidement, en prenant une couleur bleu foncé uniforme en environ 25 secondes. Lorsqu'elle est protégée du soleil et qu'elle est à la température ordinaire, elle revient rapidement à la couleur jaune originale plus claire et plus transmissive, un retour perceptible se produisant en moins de 15 secondes et une réversion de 100% étant atteinte en environ 5 minutes.

Comme signalé plus haut, la présente invention est pratiquée en employant un dithizonate métallique pour rendre le corps de matière plastique phototropique. La plus grande partie du travail préliminaire sur ce sujet a été effectuée avec des dithizonates mercuriques, composés que d'une manière générale la demanderesse préfère employer, ces composés ayant la formule de structure probable suivante (la chimie des composés du mercure est connue pour être particulière):



dans laquelle R est un groupe aryle et X est un radical contenant un groupe choisi parmi un carboxyle, éther, ester, amide, imide, nitrile, anhydride, amine, halogénure, nitrate, acrylate, méthacrylate, aryl-éthers halogénés, pyridyle, sulfonate, isocyanate, thiocyanate, cyanide, molybdate, tungstate et divers autres groupes.

Ces matières peuvent être utilisées, pour rendre la matière plastique plastifiée phototropique, de diverses manières différentes, par exemple en appliquant celles-ci en solution ou en suspension sur la surface de la matière plastique en feuille ou sur une seconde feuille de matière plastique ou de verre associée à celle-ci. Toutefois, de préférence, on les mélange ou on les lamine dans la matière plastique avant de la débiter en feuilles.

Un mode opératoire représentatif et préféré de production d'une feuille de matière plastique phototropique conforme à la présente invention est décrit ci-dessous, et, parce que le mode de synthèse du dithizonate exerce un effet indéniable sur les propriétés du produit fini, celui-ci sera considéré comme le stade initial du procédé.

Exemple.

Le dithizonate

(Méthode 1)

La synthèse du diphenylthiocarbazone-mercure-para-anisol (en abrégé DZ-Hg-p-anisol) par exemple comporte les deux stades chimiques principaux suivants :

Réaction (A) acétate mercurique + anisol \rightarrow Hg - ^{p-anisol}Oao

Réaction (B) Hg - ^{p-anisol}Oao + dithizone \rightarrow DZ-Hg-p-anisol

Le produit de réaction (B) est le composé phototropique

Procédé (A) de réaction

Pour la synthèse du Hg - ^{p-anisol}Oao intermédiaire, on dissout 43,2 g d'anisol Eastman EK No.465 et 32,0 g d'acétate mercurique, de qualité pour réactif, dans 300 cm³ d'acide acétique glacial dans un ballon de 1 litre. On effectue la réaction avec un condenseur à air et on chauffe le ballon dans un bain maintenu à 70°C pendant 3 1/2 heures. On verse le mélange chaud dans 1200 cm³ d'eau distillée sous agitation vigoureuse pendant 1 heure, en utilisant un agitateur magnétique dans un ballon de 2000 cm³. On filtre le précipité blanc sous vide et on le lave avec deux portions de 100 cm³ d'eau distillée, puis on le presse à sec. On sèche à l'air les solides durant une nuit puis on les disperse dans 800 cm³ d'hexane et on chauffe à reflux sur une plaque chauffée à la vapeur pendant 15 minutes. On agite le mélange à la température ordinaire pendant 1 heure, on refroidit dans un bain de glace, on filtre sous vide et on lave les solides avec deux portions de 100 cm³ d'hexane refroidi à la glace. On sèche le précipité à l'air puis on le place dans un extracteur Soxhlet pendant 12 heures. On utilise une nacelle de 33 x 80 mm, un ballon de 2000 cm³ et 1000 cm³ d'hexane dans l'opération. On sèche à l'air les solides restants et on les recristallise ensuite à partir de 300 cm³ de méthanol. Les 8,7 g de l'isomère para obtenu (24% de rendement) ont un point de fusion de 181-2°C.

Procédé (B) de réaction

Pour la synthèse du composé DZ-Hg-p-anisol, on dissout 5 g de l'intermédiaire Hg - ^{p-anisol}Oao dans 250 cm³ de

chloroforme. On ajoute 6 gouttes d'acide acétique puis on ajoute lentement 3,2 g de dithizone en une période de 1/2 heure, la solution étant agitée magnétiquement. La solution résultante, qui est d'une couleur jaune-orangé vif, est évaporée sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'un refroidissement provoque une légère cristallisation. On ajoute de l'hexane pour précipiter le produit, une quantité d'environ 1200 cm³ étant nécessaire. On refroidit la solution dans de la glace et on sépare avec succion le produit orangé vif. On redissout le produit dans 100 cm³ de CHCl₃, on chauffe jusqu'à ce que tout entre en solution et on précipite de nouveau avec 1200 cm³ d'hexane, on refroidit à la glace, on filtre et on sèche à 80°C sur P₂O₅ sous vide pendant 2 heures. Le rendement est de 7,0 g ou de 90% de la théorie.

(Méthode II)

Comme variante opératoire, on peut effectuer la réaction A en chauffant d'abord à reflux une solution contenant 15,0 g d'acétate mercurique, 20 cm³ de méthanol et 90 cm³ d'anisol pendant 3 heures. Puis on ajoute 20 cm³ de méthanol et 2,5 g d'acide acétique glacial et on chauffe la solution à reflux pendant 64 heures. Ensuite on évapore les solvants sous vide, ce qui laisse un solide cristallisé que l'on broie en une poudre et que l'on met en suspension de manière répétée dans de l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles dans l'eau. Lorsque la poudre blanche est séparée par filtration et séchée, on constate qu'elle a un point de fusion de 165-175°C et qu'elle réagit facilement avec la dithizone pour former un composé phototropique puissant.

(Méthode III)

Le dithizonate peut également être formé (réaction B) par une variante opératoire. Elle consiste à agiter une solution aqueuse d'un métal lourd réactif avec une solution organique immiscible de dithizone. Le chloroforme et le tétrachlorure

de carbone sont des solvants appropriés, la dithizone étant généralement soluble dans les solvants organiques qui confèrent une couleur violette, orangée, rouge ou jaune.

La feuille de matière plastique

Une feuille de matière plastique phototropique est préparée en pesant 0,0750 g de DZ-Hg-p-anisol produit par la méthode I et en le dissolvant dans 20 g de plastifiant 4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécoyle) (PEP). Après que le dithizonate est entré en solution, on mélange à fond le plastifiant avec 50 g de poudre de résine Butvar et on lamine ce mélange en une feuille de 12" x 18" (30,48 cm x 45,72 cm), épaisse de 0,015 pouce (0,381 mm), au laminoir à 135°C pendant environ 8 minutes.

Les dithizonates métalliques supplémentaires suivants, répondant à la formule de structure probable citée plus haut, ainsi que de nombreux autres, ont été préparés par une ou plusieurs des trois méthodes décrites:

DZ-Hg-salicylate

DZ-Hg-citrate

DZ-Hg-succinimide

DZ-Hg-(1)

DZ-Hg-2,5-dichloro, 3,6-dihydroxy-p-benzoquinone

DZ-Hg-MoO₄

DZ-Hg-WO₄

DZ-Hg-naphtalène-sulfonate

DZ-Hg-anisol

DZ-Hg-gallate

DZ-Hg-cinnamate

DZ-Hg-anthranilate

DZ-Hg-salicylamide

DZ-Hg-mandélate

DZ-Hg-4-aminosalicylate

DZ-Hg-vanillate
DZ-Hg-pyridine
DZ-Hg-Mo-oxalate
DZ-Hg-W-gallate
DZ-Hg-FMA
DZ-Hg-O-anisol
DZ-Hg-diméthoxybenzène
DZ-Hg-phényl-éther
DZ-Hg-thiophène
DZ-Hg-aniline
DZ-Hg-(11) Cl secondaire
DZ-Hg-CN
DZ-Hg-FVMA primaire + secondaire
DZ-Hg-SCN
DZ-Hg-ferrocène
DZ-Hg-P-méthylanisol
DZ-Hg-P-anisol
DZ-Hg-P-anisol + H_2WO_4
DZ-Hg-P-anisol + H_2MoO_4
DZ-Hg-p-chloranisol
DZ-Hg-p-fluoranisol
DZ-Hg-méthylanthranilate
DZ-Hg-pyrrolidone
DZ-Hg-n-butylcrotonate
DZ-Hg-itaconate
DZ-Hg-méthacrylate
DZ-Hg-butyl acrylate
DZ-Hg-O-fluorophénétol
DZ-Hg-anisonitrile
DZ-Hg-benzile
DZ-Hg-p-anisidine
DZ-Hg-volan

DZ-Hg-p-nitroanisol
 DZ-Hg-alcool anisylque
 DZ-Hg-anisaldéhyde
 DZ-Hg-acide méthacrylique
 DZ-Hg-2,5-diméthoxyaniline
 DZ-Hg-vinylcyclohexane dioxyde
 DZ-Hg-indol
 DZ-Hg-EDTA
 DZ-Hg-EDTA-Fe
 DZ-Hg-1,4- diméthoxy-2-nitrobenzène
 DZ-Hg-anéthol
 DZ-Hg-2-éthoxynaphtalène
 DZ-Hg-carbazol
 DZ-Hg-3,3- diméthoxybenzidine
 Hg (HDZ)₂
 DZ-Hg-2,5-diméthoxytoluène
 DZ-Hg-p-méthoxyphényl -isocyanate

Tous ces composés également, ainsi que le diphénylthio-
 carbazone-mercure-anisol, sont incorporés dans des intercouches
 d'unités de verre de sécurité laminées de la manière décrite
 et toutes les unités résultantes présentent un fort changement
 de couleur dans le test des propriétés phototropiques.

Comme on l'indiquait plus haut, la présente invention con-
 cerne spécialement les corps de matière plastique phototropi-
 ques du type dans lequel le support plastique pour le dithi-
 zonate métallique contient des groupes nitrés, des groupes
 hydroxyle, des groupes aminés réactifs ou des monomères
 méthacryliques, étant donné que les matières plastiques qui
 sont le plus largement employées ou sont potentiellement les
 plus importantes contiennent un ou plusieurs de ces groupes
 ou monomères. Ainsi, le polyvinyl butyral, qui est employé
 dans les exemples plus haut et qui est actuellement utilisé

presque exclusivement comme matière d'intercouche dans le verre de sécurité laminé existant dans le commerce, contient de nombreux groupes OH; d'autres matières prometteuses d'intercouche actuellement prises en considération pour un emploi futur possible contiennent aussi au moins un tel groupe ou monomère.

Une des particularités de la présente invention a trait à la manière suivant laquelle la résine phototropique est plastifiée, ceci impliquant à la fois le degré de plastification et le type de plastifiant employé. Ainsi, les réactions chimiques au sein du corps de matière plastique à la fois pendant le foncement et l'affaiblissement du changement de couleur exigent une mobilité suffisante dans le milieu pour que le mécanisme se produise. En d'autres termes, l'efficacité de l'action photochrome dans le corps de matière plastique est dans une mesure notable fonction de sa mollesse ou degré de plastification.

D'une manière générale, 25 à 45 parties en poids de plastifiant donne de bons résultats phototropiques conformément à la présente invention et, lorsque le corps de matière plastique est utilisé comme intercouche pour verre de sécurité laminé, on préfère que la plastification soit bien à l'intérieur de ces limites pour obtenir aussi les meilleurs résultats physiques. D'un autre côté, si l'on doit utiliser le corps de matière plastique seul et/ ou en de plus grandes épaisseurs, on peut utiliser un peu moins que 25 parties de plastifiant; ou bien, pour des usages spéciaux, on peut en employer plus de 45 parties. Cependant, on comprendra qu'à mesure que la quantité de plastifiant augmente au-delà de la limite supérieure, la feuille de matière plastique devient progressivement et ordinairement défavorablement plus molle; tandis que lorsque le plastifiant est diminué en-dessous de la limite inférieure, l'action phototropique est ralentie de manière appréciable, spécialement dans l'affaiblissement ou cycle de réversion du changement de couleur.

De même, le type de plastifiant employé est important et, quoique dans la confection d'unités de verre de sécurité laminées la totalité des plastifiants utilisés couramment produiront des unités phototropiques valables, on peut obtenir des unités plus efficaces et plus stables par une sélection appropriée des plastifiants. Par exemple, dans la fabrication commerciale du verre de sécurité laminé, les intercouches de polyvinyl butyral sont généralement et de préférence plastifiées avec du 3 GH (di-2-éthylbutyrate de triéthylène glycol) et elles peuvent être ainsi plastifiées pour la confection d'une unité phototropique présentant ce caractère. Cependant, la vie d'une telle unité phototropique laminée peut être étendue, simplement en employant un plastifiant différent. Par exemple une unité laminée, constituée par deux couches de 1/8" (3,175 mm) de verre absorbant la chaleur et contenant du fer, avec une intercouche de 0,015" (0,381 mm) de polyvinyl butyral plastifié avec du 3GH et rendu phototropique en laminant un dithizonate métallique dans l'intercouche, est testée conjointement avec une unité qui est identique si ce n'est que la résine est plastifiée avec du 4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle), en les exposant à 45° au sud à la lumière solaire directe. L'unité avec l'intercouche plastifiée au PEP a une vie effective plus de 10 fois plus longue que celle de l'intercouche plastifiée au 3GH.

D'autres plastifiants qui ont été employés de la même manière et qui aux essais s'avèrent donner aux unités des vies effectives de longueur variant entre celle du 3GH et celle du PEP sont:

- di-2-éthylbutyrate de triéthylène glycol
- sébacate de dibutyle
- adipate de dibutylcellosolve
- époxy tallate
- citrate de tributyle

adipate de 2-éthylhexyle

Benzoflex 2-45

dérivé de soya

isosébaçate de dibutyle

phthalate de dioctyle

dipélargonate de diéthylène glycol

adipate de di-isobutyle

sébaçate de dicapryle

sébaçate de dibenzyle

dipélargonate de triéthylène glycol

téréphtalate de dibutyle

phosphate de tributyle

Cabflex HS-10

phosphate de tricrésyle

adipate d'isooctyle décyle

adipate de dicapryle

triméthyladipate de di-2-éthylhexyle

acétylcitrate de tributyle

phthalate d'isooctyle décyle

adipate de di-isooctyle

phthalate de méthyle cyclohexyle

sébaçate de di-isooctyle

sébaçate de dihexyle

phthalate de dicapryle

di-2-éthylhexoate de triéthylène glycol

sébaçate de dibutoxyéthyle

Une autre particularité de l'invention qui exerce un effet prononcé sur la longueur de la vie effective du corps phototropique est l'apport d'un retardateur de décomposition dans le corps ou comme une partie du corps. Ce retardateur est de préférence sous la forme d'un écran destiné à couper

matériellement le passage vers la matière phototropique des rayons lumineux d'une longueur d'onde ayant un effet nuisible sur celle-ci, tandis que, en même temps, il ne gêne pas de manière appréciable le passage de la lumière dans les longueurs d'onde d'excitation ou d'activation.

Un des avantages du verre de sécurité laminé ou des phases de verre de quasi-sécurité de la présente invention est de comporter à l'état incorporé un retardateur de décomposition dans la ou les feuilles de verre qui sont laminées sur le support de matière plastique pour le dithizonate métallique. Ainsi, tous les verres commerciaux en feuilles et en glaces sont des écrans naturels puisque tous ceux-ci courent le passage d'au moins une certaine partie des rayons lumineux à l'extrémité ultraviolette du spectre, tout en étant d'excellents transmetteurs de la lumière visible; leur efficacité comme retardateurs de décomposition pour les dithizonates métalliques peut être accrue en employant des verres dits d'absorption de chaleur ou à haute teneur en fer.

D'autres types de retardateurs de décomposition envisagés par la présente invention sont les filtres de lumière ultraviolette de diverses espèces, comprenant à la fois les types absorbants et réflecteurs et spécifiquement comprenant les films réflecteurs transparents et les colorants colorés spéciaux.

Se rapportant maintenant aux dessins, on représente à la figure 1 la forme la plus simple du corps phototropique envisagé par la présente invention et qui est une feuille ou couche de matière plastique 10 portant, ou rendue phototropique par, un dithizonate métallique qui peut être laminé dans le corps de matière plastique ou appliqué sous forme d'enduit sur une de ses surfaces. D'une manière

générale on préfère que le dithizonate métallique soit laminé dans le corps de matière plastique, dont l'épaisseur et la plasticité dépendent de l'emploi auquel il est destiné.

Ainsi, lorsqu'on doit l'utiliser comme intercouche pour verre de sécurité laminé, la feuille 10 a ordinairement une épaisseur d'environ 0,015 pouce (0,381 mm) et est plastifiée avec environ 43 parties de plastifiant pour conférer une consistance très flexible à la température ordinaire. D'un autre côté, si la feuille 10 doit être utilisée à elle-seule ou comme feuille extérieure dans une unité laminée, elle peut être considérablement plus épaisse et être plastifiée plus légèrement en vue de fournir une feuille auto-portante ou même rigide à la température ordinaire.

La feuille de matière plastique 10 peut contenir un retardateur de décomposition à l'état incorporé, ajouté sur celle-ci ou associé avec elle de toute manière déjà proposée et qui sera expliquée plus complètement ci-après. Par exemple, la forme la plus simple de lamination envisagée par l'invention est illustrée à la figure 2 comme étant constituée d'une feuille de matière phototropique 10' et d'une seule feuille de verre 11unie à une de ses surfaces. Lorsque cette unité est montée avec le verre tourné vers la source lumineuse, le verre servira de retardateur de décomposition de la manière déjà expliquée.

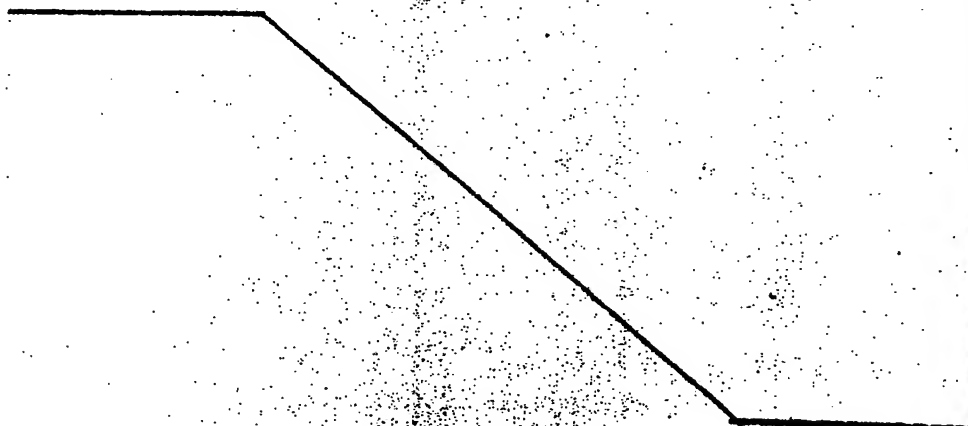
Ceci est vrai aussi pour la forme la plus communément en usage d'un verre de sécurité laminé, représentée à la figure 3, dans laquelle l'intercouche phototropique 10' est laminée entre deux feuilles de verre 12 et 13. Les figures 4 à 7 illustrent diverses autres combinaisons et montages de laminés verre-matière plastique qui tous uti-

lisent du verre comme retardateur de décomposition, mais qui comprennent d'autres moyens plus efficaces pour prolonger la vie effective de la couche de matière plastique phototropique qu'ils contiennent.

Pour tester l'effet d'un certain nombre représentatif d'agencements spécifiquement différents de laminés et de retardateurs de décomposition spécifiquement différents, on a confectionné une série de 10 échantillons de verre de sécurité laminé. Dans chacun de ceux-ci l'intercouche ou les intercouches de matière plastique sont en polyvinyl butyral plastifié avec du 4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle) et rendu phototropique en laminant dans celui-ci du diphénylthiocarbazone-mercure-para-anisol de la manière décrite dans l'exemple. Les intercouches ont l'épaisseur courante de 0,015 pouce (0,381 mm), les feuilles de verre ont une épaisseur d'environ $1/8$ ^{de} pouce (3,175 mm) et le cycle de laminage utilisé est de 250 psi (17,5 kg/cm²) à 250°F (121,1°C) pendant 20 minutes.

De cette manière on dispose d'un contrôle par rapport auquel on peut mesurer l'effet de retardateurs de décomposition spécifiques (filtres et films).

La configuration de chacun des 10 laminés est indiquée dans la colonne ainsi intitulée au tableau A ci-dessous, les laminés étant placés de gauche à droite et exposés par la droite :



TABIEAU A

Lami- né No.	Configuration	Transmittance initiale			Transmittance après un certain nom- bre d'heures d'exposition au Weathero- mètre (Weatherometer) clair								Transmittan- ce finale			Perte de transmit- tance après 1000 h.	
		Clair	Foncé	Ecart	104	245	386	466	578	707	843	1000	Clair	Foncé	Ecart	Clair	Foncé
1	RP-(I)-RP-Filtre A-EZ	55,3	14,8	40,5	57,8	58,5	59,8	61,1	62,1	59,1	61,2	62,2	62,2	33,3	28,9	6,9	18,5
2	RP-(II)-RP-Filtre A-EZ	55,8	15,9	39,9	58,7	60,0	60,9	62,1	62,9	60,8	62,7	63,1	63,1	32,8	30,3	7,2	16,9
3	RP-(I)-Filtre B-EZ	57,8	16,4	41,4	60,0	59,0	62,7	63,1	64,0	60,9	63,9	64,8	64,8	35,8	29,0	7,0	19,4
4	RP-(II)-Filtre B-EZ	57,9	16,1	41,8	61,2	61,5	64,9	65,0	65,9	63,9	65,2	66,8	66,8	42,1	24,7	8,9	26,0
5	RP-(I)-Filtre B-RP	65,0	18,5	46,5	67,2	66,2	68,7	70,1	71,1	68,2	71,2	71,9	71,9	39,1	32,8	6,9	20,6
6	RP-(II)-Filtre B-RP	65,7	22,2	43,5	68,9	67,8	70,2	70,8	71,9	68,1	70,9	72,0	72,0	38,7	33,3	6,3	16,5
7	EZ-(I)-EZ	51,8	13,8	38,0	53,9	52,8	55,2	56,1	57,8	57,8	58,2	58,9	58,9	41,0	17,9	7,1	27,2
8	EZ-(II)-EZ	52,0	17,2	34,8	56,2	55,0	57,8	58,2	59,1	59,2	60,8	61,9	61,9	49,0	12,9	9,9	31,8
9	RP-(II)-RP-Filtre A-RP- Film	32,9	11,0	21,9	33,2	34,4	34,9	35,1	35,2	33,2	35,1	35,0	35,0	16,9	18,1	2,1	5,9
10	RP-(II)-RP-Film	31,0	10,9	20,1	33,9	33,0	34,0	34,6	34,9	34,9	35,0	35,2	35,2	23,2	12,0	4,2	12,3

A la colonne "Configuration" au tableau ci-dessus, "RP" désigne une feuille de glace régulière et "EZ" une feuille de verre à haute teneur en fer ; les chiffres romains désignent une intercouche de matière plastique phototropique préparée par la méthode numérotée correspondante dans l'exemple plus haut ; "Filtre A" et "Filtre B" désignent des filtres spéciaux à ultraviolets et "Film" désigne un film réflecteur transparent. Les laminés désignés par 1 et 2 (illustrés à la figure 4 des dessins) et le laminé désigné par 9 (illustré à la figure 6) sont constitués par trois assises de verre 14. Tous les autres (illustrés aux figures 3, 5 et 7) sont constitués de deux assises de verre 12 et 13.

Dans les laminés 1 et 2 (illustrés à la figure 4), 3 à 6 (illustrés à la figure 5) et 9 (illustré à la figure 6), on utilise des filtres UV 15 ayant deux compositions différentes, selon leur emplacement dans les laminés. Le "Uvinul D-50", fourni par General Aniline and Film Corporation, New York, U.S.A., est utilisé comme matière filtrante partout, et le "Filtre A" est préparé en laminant 50 g de Butvar, 20 g de 3GH, 0,2100g d'Uvinul D-50 et 0,0500 g de para-octylphénol dans une feuille de 0,015" (0,381 mm). Le "Filtre B" est identique, sauf que l'on utilise 20g de PEP comme plastifiant. On utilise le filtre B lorsque la feuille filtre est placée au contact de l'intercouche phototropique (laminés 3 à 6 illustrés à la figure 5) parce que, comme expliqué plus haut, la matière phototropique au contact du PEP a une plus grande vie effective.

Les films 16 des laminés 9 et 10 (illustrés respectivement aux figures 6 et 7) sont des films bleus d'une composition Sn-Sb pulvérisée sur le verre et ont une transmittance de 45%.

Les valeurs numériques au tableau A indiquent les valeurs d'exposition en % de transmittance lumineuse lorsque les

laminés sont examinés à divers intervalles jusqu'à 1000 heures dans un weatherometer à arc simple. Les lectures pendant la période d'exposition sont toutes prises à l'état lumineux ou non excité, mais les transmittances initiales et finales sont à la fois dans la condition claire et foncée. Les lectures foncées sont prises aussi rapidement que possible, mais, comme l'affaiblissement commence immédiatement, ces lectures ne représentent pas le minimum exact.

L'écart est la différence entre les lectures en clair et en foncé. Des résultats similaires sont présentés pour les laminés après exposition de 1000 heures. Les deux dernières colonnes montrent la perte de transmittance par affaiblissement durant l'exposition dans la condition claire et obscure. Après 578 heures, on interrompt l'exposition pour une période de deux mois, puis on reprend.

Les résultats de l'exposition, constatés par comparaison de la perte de transmittance pour les diverses configurations, montrent entre autres choses que :

- (a) la combinaison de film et de filtre est très efficace pour le retardement de l'affaiblissement, la perte en 1000 heures étant respectivement de 2,1% et de 5,9% dans les formes claire et foncée.
- (b) Le film réflecteur assure une plus grande protection que le filtre, chacun pris isolément (comparer les laminés 6 et 10).
- (c) L'emploi de trois couches de verre avec filtres séparés ne paraît pas présenter un grand avantage par rapport aux deux couches avec le filtre en contact avec la feuille phototropique (comparer les laminés 1 et 2 avec 3 à 6). Toutefois, l'effet du filtre est très positif quand on compare les laminés 9 et 10.

(d) Chaque laminé contenant un filtre à un emplacement quelconque récupère nettement pendant les 2 mois de repos à 576 heures. Les autres pas.

On a également observé que la couleur orange dans la matière plastique jaune non excitée est instable et s'affaiblit rapidement au soleil ou au weatherometer en laissant un jaune plus clair, mais sans effet significatif sur la densité de la couleur bleue excitée; l'emploi d'un film bleu 16 foncé nettement la couleur jaune et, après les 1000 heures d'exposition, tous les 10 laminés se colorent encore à la lumière solaire intense et s'affaiblissent à l'obscurité au taux normal.

Consécutivement aux tests d'exposition reproduits au tableau A, on a effectué des tests supplémentaires destinés à montrer l'efficacité des colorants colorés comme retardateurs de décomposition. Les résultats de ces essais sont reproduits par les courbes de transmission des figures 8 à 10 des dessins et ils reposent sur la notion que les rayons lumineux, dans la région du spectre entre environ 0,3 et 0,45 micron, sont ceux qui causent la décomposition la plus rapide et une perte résultante d'efficacité dans les dithizonates métalliques phototropiques.

Ainsi, comme on le voit à la figure 8, un échantillon préparé comme montré à la figure 3, avec l'intercouche 10' constituée par 50 g de polyvinylbutyral plastifié avec 20 g de PEP et rendu phototropique en y laminant 0,0750 g de DZ-Hg-p-anisol, sans retardateur de décomposition à l'exception du verre dans le laminé, montre une réduction nette de la transmittance dans la région critique, avec un pic de transmittance d'environ 30% dans la région de 0,37 à 0,40 micron.

Toutefois, lorsqu'on utilise une intercouche préparée de la même manière, mais avec une addition de 0,2800 g (0,4%) de matière filtrante UV, la transmission dans la région critique du spectre est fortement réduite comme montré par la

ligne pleine 17 dans la figure 9. Une amélioration supplémentaire, pour une réduction relativement légère dans le visible, est obtenue en ajoutant 0,7000 g (1,0%) de la matière filtrante comme illustré par la ligne en traits interrompus 18 dans la même figure; mais en pratique on ne constate pas d'amélioration supplémentaire lorsque la quantité de la matière filtrante est augmentée au-delà de ce point. En fait, 1,4000 g (2,0%) donne une courbe pratiquement la même que celle montrée en 18.

D'un autre côté, lorsqu'on ajoute des quantités beaucoup plus petites d'un colorant jaune au lieu de la matière filtrante à l'intercouche, on note une réduction surprenante de la transmission dans la région critique. Ainsi la figure 10 montre le résultat de l'addition de 0,0500 g (0,07%) seulement d'un colorant jaune (vendu par National Aniline Co., New York, New York, U.S.A., sous le nom de Plasto Yellow MGS) à l'intercouche. L'addition d'une quantité plus grande du colorant (0,1000 g ou 0,14%) donne une courbe encore plus plate entre 0,3 et 0,5 micron et, lorsqu'on utilise 0,3000 g (0,43%), la courbe paraît être complètement aplatie entre ces points et pratiquement sans perte de transmission visible.

En raison du comportement remarquable du colorant et de la facilité relative avec laquelle on peut l'incorporer dans un type quelconque d'unité depuis une seule couche de matière plastique phototropique jusqu'au type de laminé verre-matière plastique le plus élaboré, on préfère en général celui-ci comme retardateur de décomposition.

Dans la sélection du colorant, il est uniquement nécessaire qu'il soit compatible avec les matières avec lesquelles il entre en contact et qu'il soit d'une couleur généralement dans la région jaune-orangé, la couleur la

plus efficace étant un jaune ou un jaune virant vers l'orangé.

Lorsque, comme c'est le cas avec les dithizonates mercuriques, le corps phototropique est de couleur jaunâtre, l'addition d'un colorant jaune à orangé n'altère matériellement pas l'aspect de l'unité et, en tout cas, on peut obtenir une certaine modification de la couleur pour améliorer ou exalter l'aspect, ou pour nuancer l'unité dans son environnement, comme on le signalait plus haut en employant des films réflecteurs transparents 16 en des matières qui apportent la complémentarité désirée ou qui modifient la couleur.

REVENDICATIONS

1. Unité phototropique comprenant un corps de matière plastique et caractérisée par un dithizonate métallique associé audit corps de matière plastique pour le rendre phototropique, et un retardateur de décomposition pour le dithizonate.

2. Unité phototropique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le corps de matière plastique est sous la forme de feuille et en ce que le dithizonate métallique est incorporé dans cette feuille.

3. Unité phototropique suivant les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le corps de matière plastique est une feuille de polyvinyl butyral plastifiée avec du 4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle) et en ce que le dithizonate est du diphénylthiocarbazone-mercure-para-anisol.

4. Unité phototropique suivant les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le corps de matière plastique est une feuille de polyvinyl butyral plastifiée avec du 4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle), le

dithizonate étant du diphénylthiocarbazone-mercure-para-anisole et le retardateur étant un colorant jaune.

5. Unité phototropique suivant les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le retardateur comprend au moins un membre du groupe consistant en une feuille de verre, un filtre ultraviolet, un film réflecteur de lumière transparent et un colorant jaune.

6. Unité phototropique suivant les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le retardateur est au moins une feuille de verre laminée à chaud et sous pression sur la matière plastique.

7. Unité phototropique suivant la revendication 6, caractérisée en ce que la feuille de verre est un verre absorbant la chaleur.

8. Unité phototropique suivant les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le retardateur comprend des feuilles de verre espacées et un filtre ultraviolet laminé à chaud et sous pression laminé avec ladite matière plastique entre lesdites feuilles de verre.

9. Unité phototropique suivant les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le retardateur comprend une feuille de verre laminée à chaud et sous pression sur la matière plastique, ainsi qu'un film transparent rejetant la chaleur, associé audit laminé.

10. Unité phototropique suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le corps de matière plastique est une feuille plastifiée avec un plastifiant compatible, en ce que le retardateur comprend un colorant jaune et en ce que le dithizonate et le colorant sont mélangés avec la matière plastique dans la feuille plastifiée.

11. Unité phototropique suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le corps de matière plastique est une feuille de polyvinylbutyral plastifiée avec du 4,5-

époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle), en ce que le dithizonate est du diphénylthiocarbazone-mercure-para-anisol et en ce que le retardateur comprend des feuilles de verre laminées à chaud et sous pression sur les surfaces opposées de ladite feuille plastifiée de matière plastique.

12. Unité phototropique suivant la revendication 11, caractérisée en ce qu'au moins une des feuilles de verre est une feuille de verre absorbant la chaleur.

13. Unité phototropique suivant les revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la matière plastique est une feuille de résine synthétique contenant au moins une des unités suivantes :

un groupe aminé réactif

un groupe nitré

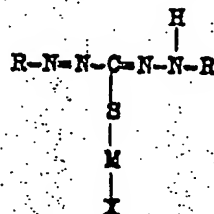
un monomère méthacrylique

et en ce qu'elle est plastifiée avec 25 à 45 parties en poids d'un plastifiant compatible.

14. Unité phototropique suivant la revendication 13, caractérisée en ce que la matière plastique résineuse synthétique est une feuille de polyvinyl butyral.

15. Unité phototropique suivant la revendication 14, caractérisée en ce que le polyvinyl butyral est plastifié avec du 4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle).

16. Unité phototropique suivant les revendications 1 à 15, caractérisée en ce que le dithizonate a la formule de structure suivante :



dans laquelle M est un élément choisi dans le groupe consistant en bismuth, cadmium, cobalt, cuivre, or, indium, fer, plomb, manganèse, mercure, nickel, palladium, platine, polonium, argent, tellure, thallium, étain et zinc, dans laquelle R est un groupe aryle et X est un radical contenant un groupe choisi parmi ceux consistant en carboxyle, éther, ester, amide, imide, nitrile, anhydride, amine, halogénure, nitrate, acrylate, méthacrylate, aryl-éthers halogénés, pyridyle, sulfonate, isocyanate, thiocyanate, cyanide, molybdate, tungstate et divers autres groupes.

17. Unité phototropique suivant les revendications 1 à 15, caractérisée en ce que le dithizonate est un dithizonate mercurique choisi dans le groupe consistant en :

DZ-Hg-citrate

DZ-Hg-succinimide

DZ-Hg-(1)

DZ-Hg-MoO₄

DZ-Hg-WO₄

DZ-Hg-cinnamate

DZ-Hg-pyridine

DZ-Hg-Mo-oxalate

DZ-Hg-FMA

DZ-Hg-thiopène

DZ-Hg (II) Cl secondaire

DZ-Hg-CN

DZ-Hg-PVMA primaire + secondaire

DZ-Hg-SCN

DZ-Hg-ferrocène

DZ-Hg-p-anisol

DZ-Hg-p-anisol + H₂WO₄

DZ-Hg-p-anisol + H₂MoO₄

DZ-Hg-pyrrolidone

DZ-Hg-n-butylcrotonate

DZ-Hg-itaconate

DZ-Hg-méthacrylate

DZ-Hg-butylacrylate

DZ-Hg-volan

DZ-Hg-acide méthacrylique

DZ-Hg-vinylcyclohexane dioxyde

DZ-Hg-EDTA

DZ-Hg-EDTA-Fe

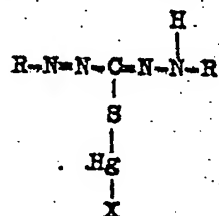
DZ-Hg-3,3-diméthoxybenzidine

Hg (H DZ)₂

rendant ce corps phototropique.

18. Unité phototropique suivant les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le dithizonate est du diphénylthiocarbazone-mercure-para-anisol.

19. Unité phototropique suivant les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le corps de matière plastique est une feuille de polyvinyl butyral plastifiée avec du 4,5-époxy-tétrahydrophthalate de di-(isodécyle) et en ce que le dithizonate est un dithizonate mercurique ayant la formule de structure suivante :



dans laquelle R est un groupe aryle et X est un radical contenant un groupe choisi parmi ceux consistant en carboxyle, éther, estère, amide, imide, nitrile, anhydride, amine, halogénure, nitrate, acrylate, méthacrylate, aryl-éthers halogénés, pyridyle, sulfonate, isocyanate, thiocyanate, cyanure, molybdate, tungstate et divers autres groupes.

700812

20. Unité phototropique telle que décrite dans
la spécification en se référant aux dessins d'accompagne-
ment.

Approuvé: 1 mot
ajouté

[Signature]

Bruxelles, le 18 août 1967
P.Pon. Société dite:
LIBBEY-OWENS-FORD GLASS COMPANY

[Signature]

BELGIUM

B.50948

100810

Société dite: Libbey-Owens-Ford Glass Company

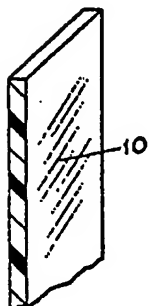


Fig. 1.

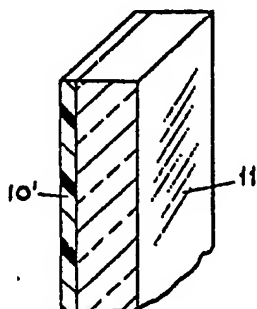


Fig. 2.

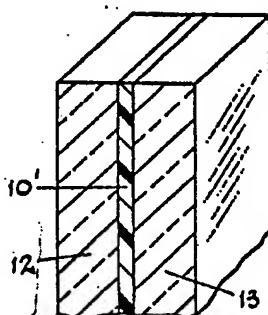


Fig. 3.

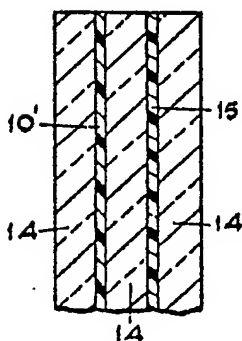


Fig. 4.

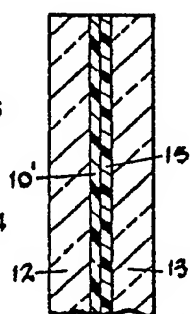


Fig. 5.

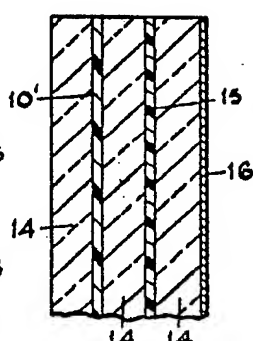


Fig. 6.

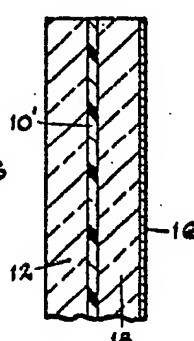


Fig. 7.

Bruxelles, le 18 août 1967
P. Pon: Sté dite: Libbey-Owens-Ford
Glass Company

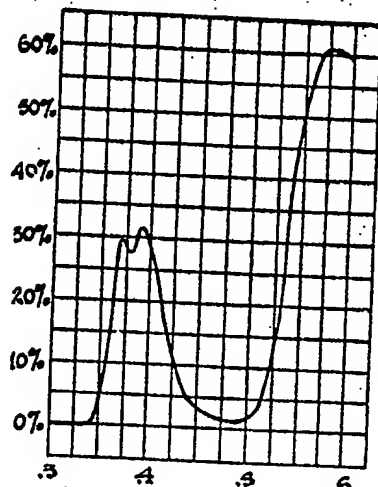


Fig. 8.

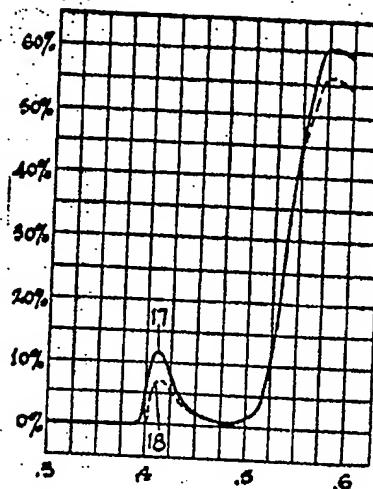


Fig. 9.

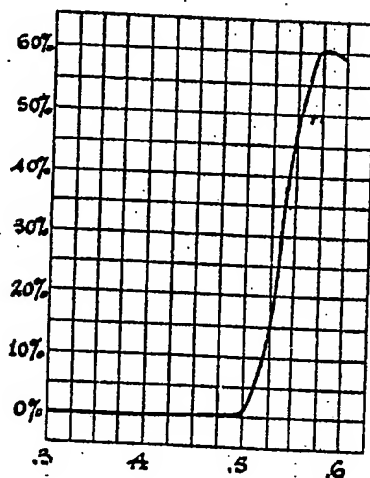


Fig. 10.

Bruxelles, le 18 août 1967
P. Pon: Sté dite: Libbey-Owens-Ford
Glass Company

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03115142
PUBLICATION DATE : 16-05-91

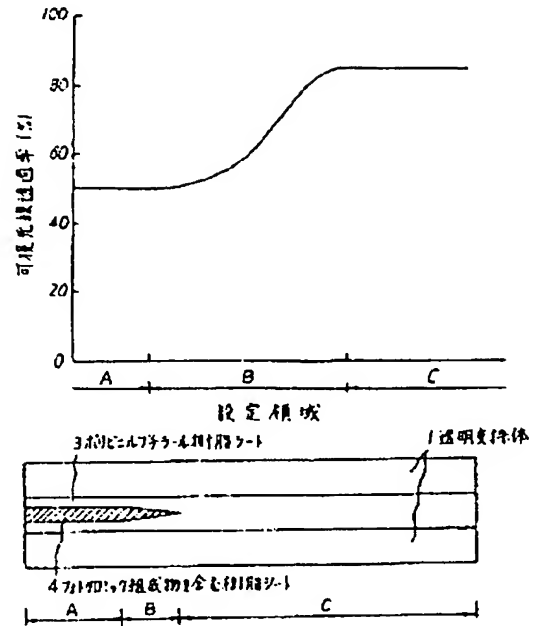
APPLICATION DATE : 29-09-89
APPLICATION NUMBER : 01252371

APPLICANT : MITSUBISHI KASEI CORP;

INVENTOR : MITSUHASHI KAZUO;

INT.CL. : C03C 27/12 B32B 7/02 B32B 17/06

TITLE : LAMINATED GLASS HAVING
PHOTOCHROMIC COLORED REGION



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the laminated glass with the boundary between the colored and uncolored regions kept unclear by providing a concn. gradient around the boundary between the region having a photochromic composition of a transparent support interposed between two transparent supports and the region free of the composition.

CONSTITUTION: A polyvinyl butyral sheet 3 and a polyvinyl butyral sheet 4 contg. 0.5wt.% photochromic composition are interposed between the transparent supports 1 of inorg. glass to form the laminated glass. In this case, the tapered sheet 4 is welded to the sheet 3 at the weld zone (B region). When the content of the photochromic composition of the sheet 4 is controlled to an appropriate value (preferably to 0.01-5.0wt.%) and the thickness of the sheet 4 to an appropriate value (preferably to 10-400 μ m), the visible light transmittance is continuously increased at the region B. Namely, the laminated glass with the photochromic colored region made unclear at the region B is obtained.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.